

# Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延材料的生长与性能分析

徐庆庆<sup>†</sup> 陈新强 魏彦锋 杨建荣 陈 路

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

**摘要:** 通过改进推舟液相外延技术,成功地在(211)晶向 Si/CdTe 复合衬底上进行了 HgCdTe 液相外延生长,获得了表面光亮的 HgCdTe 外延薄膜.测试结果表明,(211)Si/CdTe 复合衬底液相外延 HgCdTe 材料组分及厚度的均匀性与常规(111)CdZnTe 衬底 HgCdTe 外延材料相当;位错腐蚀坑平均密度为 $(5\sim 8)\times 10^5\text{cm}^{-2}$ ,比相同衬底上分子束外延材料的平均位错密度要低一个数量级;晶体的双晶半峰宽达到 $70''$ 左右.研究结果表明,在发展需要低位错密度的大面积长波 HgCdTe 外延材料制备技术方面,Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延技术可发挥重要的作用.

**关键词:** Si/CdTe 复合衬底; HgCdTe; 液相外延

EEACC: 0520

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)07-1078-05

## 1 引言

HgCdTe 红外探测器技术的发展已进入第三代红外焦平面技术时代.第三代 HgCdTe 红外焦平面技术主要有以下 3 个特点:焦平面像元素趋向更大规模,具有对目标多光谱特征同时探测的能力以及具有微型、智能化集成功能.其中,制约焦平面器件规模的主要原因是 CdZnTe 衬底在技术上和成本上无法满足大面积 HgCdTe 外延的需求.与 CdZnTe 相比,Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 外延薄膜有以下几点好处:更大的可用面积、更低的材料成本和较高的机械强度及表面平整度等,所以,从上世纪 90 年代开始,美国、法国、日本等多家研究机构就开始了 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 外延的研究工作.目前采用 Si/CdTe 复合衬底和分子束外延技术,已经可以制备 100mm HgCdTe 外延薄膜,并成功获得了  $256\times 256$  规模以上的中波、短波混成 HgCdTe 焦平面器件<sup>[1,2]</sup>.但是,Si 与 HgCdTe 外延材料之间高达 19%的晶格失配造成 HgCdTe 外延材料的位错密度高居不下,由于位错引入的隧道辅助电流在长波 HgCdTe 红外焦平面器件的漏电流中起主导作用,对发展长波 HgCdTe 红外焦平面器件造成了很大的困难,所以,降低 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 外延材料位错密度已成为发展 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 长波红外焦平面器件的关键技术之一.

用 Si/CdTe 复合衬底进行 HgCdTe 液相外延是抑制 HgCdTe 外延过程中失配位错增殖的主要技术途径之一,其基本原理就是利用液相外延高温生长的特点使失配位错在界面附近发生扭折和闭合,Yoshikaw 和 James 等人的研究结果清楚地显示了 HgCdTe 液相外延的这种功能<sup>[3,4]</sup>.早在 90 年代初期,国际上就开始了 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延的研究<sup>[5,6]</sup>.当时的 Si/CdTe 复合衬底是利用分子束外延技术在(111)晶向的 Si 衬底上生长一层厚度约为  $8\mu\text{m}$  的 CdTe 薄膜,然后再进行 HgCdTe 液相外延.但是,有两个因素制约该技术的进一步发展:一是当时 Si/CdTe 复合衬底的质量较差,导致 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延的研究未能取得好的结果;二是(111)晶向不适合 HgCdTe 分子束外延.所以研究的重点转向(211)晶向 Si 衬底,利用 ZnTe 缓冲层的低温成核和高温退火技术,(211)Si/CdTe 复合衬底技术取得了重大突破,衬底质量有了明显的提高<sup>[7]</sup>.因此,针对 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 外延技术进一步发展的需求,有必要对(211)Si/CdTe 复合衬底上的 HgCdTe 液相外延技术开展研究.

在 Si/CdTe 复合衬底上液相外延 HgCdTe 薄膜材料主要面临以下两大困难:一是在外延过程中 Si 衬底易溶解于熔融的 HgCdTe 母液中,污染母液,因此,必须对 Si 衬底采取保护技术,减少母液与 Si 衬底的直接接触;二是如何在衬底处理过程中保

<sup>†</sup> 通信作者. Email: xuqq@mail.sitp.ac.cn

2007-01-05 收到,2007-03-01 定稿

护 Si/CdTe 复合衬底的表面完好和清洁,由于 Si/CdTe 复合衬底从生长到 HgCdTe 液相外延需经过表面钝化处理,如何防止加工工艺对表面质量的影响是获得高表面质量的 HgCdTe 外延材料的关键。

本文对(211)Si/CdTe 复合衬底表面制备技术进行了研究,对常规推舟方式的 HgCdTe 液相外延工艺进行了改进,成功地在(211)Si/CdTe 复合衬底上获得了质量较好的 HgCdTe 外延薄膜,经过对 HgCdTe 外延材料性能的测试分析,证实了 HgCdTe 液相外延确实具有降低外延材料位错密度的能力。

## 2 实验

Si/CdTe 复合衬底是在 RIBER 32P 设备上制备的,通过采用表面 As 化技术获得(211)B 晶向的 CdTe 外延材料<sup>[8]</sup>,通过采用低温成核和高温退火技术提高了缓冲层 ZnTe 和 CdTe 外延层的晶体质量。CdTe 外延层的厚度为 5~8mm,材料的 FWHM 为 70'左右。为满足推舟 HgCdTe 液相外延对方型衬底的需要,国外曾直接采用方型 Si 衬底<sup>[5]</sup>。此外,为避免 Si 衬底和液相外延母液的接触,先在 Si 衬底的四周用氧化的方法生长 SiO<sub>2</sub> 保护层,用光刻的方法在外延面上刻出 Si 衬底的外延窗口。但是这种方法很难制备出分子束外延所需要的高质量的衬底外延表面,另一方面还要求分子束外延设备带有方形的衬底夹具,这大大增加了分子束外延制备工作的难度。为克服 CdTe/Si 复合衬底制备上的困难,本文采用的工艺技术是先在 75mm Si 衬底上用分子束外延技术制备 CdTe 薄膜,然后再进行保护切片。在衬底切割前,利用磁控溅射技术在(211)晶向 Si/CdTe 复合衬底上生长一层 300nm 以上的 SiO<sub>2</sub> 覆盖层,以避免液相外延生长前由于切割或清洗引起的 CdTe 缓冲层的沾污。将衬底切割成液相外延需要的 3cm×2cm 小块衬底后,再用磁控溅射技术对衬底的正面和背面沉积 SiO<sub>2</sub> 保护层,以避免 Si 对生长的 HgCdTe 母液的沾污。在进行液相外延生长前,用氢氟酸缓冲液在 Si/CdTe 复合衬底表面腐蚀出外延生长窗口,并用高纯化学试剂进行清洗,在清洗过程中,尽量使 Si/CdTe 复合衬底不暴露在空气中。

液相外延生长采用的母液为 (Hg<sub>1-z</sub>Cd<sub>z</sub>)<sub>1-y</sub>-Te<sub>y</sub>, z 和 y 分别为 0.04 和 0.83,母液的熔点为 465℃。生长工艺采用平衡冷却和分步冷却相结合的方式,即在 Si/CdTe 衬底与溶液接触前,衬底与母液均以较缓慢的速率降温到液相线温度以下 5℃,然后再将衬底和母液接触,同时再以恒定的速率降温,直至外延生长结束,生长总时间不超过 20min,

外延材料的组分在 0.21 左右,获得的厚度在 10~15μm 之间。为了防止衬底侧面不被母液溶解,适当缩小生长液相外延石墨舟母液槽的尺寸,外延层边缘与衬底边缘的间距为 1mm。生长结束后的外延材料直接进行 p 型热处理,将材料的汞空位浓度调整到 (5~10)×10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>。

外延材料的组分和厚度的测量采用红外透射光谱分析技术<sup>[9]</sup>。HgCdTe 位错密度的测量选用 Chen<sup>[10]</sup>位错腐蚀剂,腐蚀剂的化学配比为:H<sub>2</sub>O:HCl:HNO<sub>3</sub>:K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>=80mL:10mL:20mL:8g。腐蚀剂对外延层的腐蚀速率约为 1.5μm/min。位错腐蚀坑的观察和计算使用 Olympus BX51 微分干涉显微镜。对 HgCdTe 材料表面形貌观察采用扫描电子显微镜(SEM),并利用扫描电镜所带的能谱分析仪对缺陷内部和正常外延层表面作了能谱分析。材料晶体性能的分析 and 评价采用 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 型高分辨 X 射线衍射仪。衍射仪的光源为 Cu 靶,经 Ge(220)准直单色器(2 个晶体,4 个反射面)单色后获得 CuKα<sub>1</sub> 辐射光源,其波长为 0.154056nm。

## 3 结果与讨论

采用 SiO<sub>2</sub> 衬底保护技术和平衡冷却加分步冷却相结合的生长技术后,避免了 Si/CdTe 衬底发生回熔,有效地控制了外延层的厚度,成功地获得了表面光亮的 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 外延材料。实验发现,(211)B Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延遇到的最大问题是材料的表面形貌很难做好。经过研究分析得出,影响表面形貌质量的主要因素有 3 个:一是 Si 衬底保护得不好,导致表面母液粘液;二是 CdTe 表面经 SiO<sub>2</sub> 保护后,用氢氟酸缓冲液腐蚀出的 CdTe 外延面会有类似光刻胶底膜的“污点”;三是(211)晶向本身对液相外延 HgCdTe 材料的表面形貌也有很大的影响。

通过采用 SiO<sub>2</sub> 钝化技术后,外延材料的表面粘液问题能够得到较好的控制。图 1(a)是 Si/CdTe 复合衬底上获得的 HgCdTe 液相外延材料的表面照片。和(111)B CdZnTe 基 HgCdTe 材料相比,表面明显粗糙,波浪状表面起伏的高低差距在 2μm 左右,周期长度为 20μm 左右。为了寻找这种表面的形成原因,同样地在(211)B CdZnTe 基进行了外延试验。结果显示这种“橘子皮”状的形貌在(211)B CdZnTe 基的 HgCdTe 液相外延材料上同样存在,也就是说这种表面形貌是由于(211)衬底晶向原因造成的,是特有的表面形貌。

在正常表面上样品表面还存在着均匀分布的点状缺陷(见图 1(a)),其尺寸在 50~150μm 之间,平

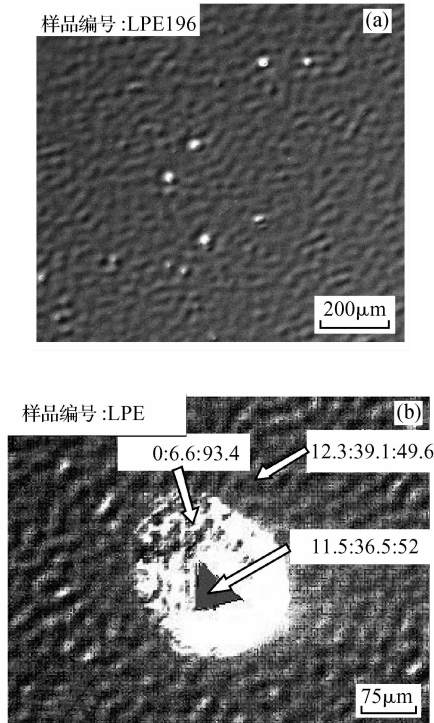


图 1 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延材料表面缺陷的 SEM 形貌(图中标明的比例是 Cd, Hg, Te 的原子百分比)  
(a) 表面照片, 放大倍数是 250 倍; (b) 点状缺陷能谱分析  
Fig. 1 Surface defects of HgCdTe/CdTe/Si layers grown by LPE (a) Surface morphologies; (b) Analysis of microscopy dot defects

均密度为  $500\text{cm}^{-2}$ . 这一密度高于 MBE Si/CdTe 复合衬底外延的表面缺陷密度(一般为  $200\text{cm}^{-2}$ ), 并且远高于(111)外延材料上圆点缺陷的密度( $< 20\text{cm}^{-2}$ ). 用扫描电镜对这些表面点状缺陷进行分析, 发现在这些缺陷的中心存在着规则形状的缺陷, 有三角形的也有圆形的, 边缘有包裹物. 图 1(b) 给出的是中心为三角形缺陷的形貌照片. 通过能谱分析缺陷内部及边缘的元素含量, 发现缺陷中心 Cd 元素的原子百分比与正常区域相比略有减小. 而在包裹这些缺陷的四周圆形区域内, 未检测到 Cd 元素, Hg 元素也严重缺失. 所以形成这些缺陷的原因很可能是 Si/CdTe 复合衬底在表面加工过程中形成的表面缺陷所造成的, 在外延过程中母液在这些缺陷上自发成核, 引起四周 Cd 和 Hg 原子的快速耗尽, 进而导致在核的四周出现富碲相的沉积. 因此, 寻找对衬底表面无破坏的保护层技术或剥层材料的表面处理技术是提高 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延材料质量的关键, 而表面波浪式的起伏则可以通过现代表面无损伤加工技术(单点金刚石加工技术)消除, 该技术已被证实对改善 HgCdTe 液相外延表面的平整性是非常有效的<sup>[11]</sup>.

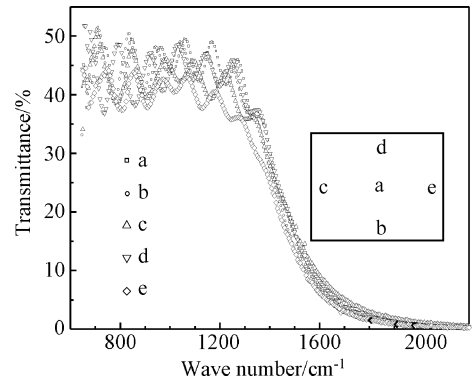


图 2 Si/CdTe 复合衬底液相外延材料的光谱  
Fig. 2 Spectra curves of HgCdTe/CdTe/Si layers grown by LPE

HgCdTe 材料组分、厚度及其表面均匀性的控制是评价外延技术能力的重要指标, 图 2 给出了  $3\text{cm} \times 2\text{cm}$  Si/CdTe 复合衬底长波 HgCdTe 液相外延材料的红外透射光谱曲线, 图中 5 条光谱曲线分别表示同一样品上不同区域的 5 点的测试结果, 右侧方块图给出了测试点在  $3\text{cm} \times 2\text{cm}$  样品上位置的示意图. 从图中可以看出该材料透射光谱的吸收边及长波段的透过率均属正常(和(111)B CdZnTe 基 HgCdTe 外延材料相同), 通过计算<sup>[9]</sup>, 该外延材料的组分平均值为 0.22, 组分均方差为  $4 \times 10^{-4}$ , 厚度平均值  $d$  为  $13\mu\text{m}$ , 厚度均方差为  $1.2\mu\text{m}$ , 这些性能参数指标和 CdZnTe 衬底液相外延材料的是一致的.

从表面形貌和表面缺陷看, Si/CdTe 复合衬底(211)B HgCdTe 液相外延相比 Si/CdTe 复合衬底(211)B HgCdTe 分子束外延和(111)B 的 CdZnTe 基液相外延并无优势之处. 本研究的主要目的是研究液相外延是否具有抑制材料位错的能力. 图 3(a) 是一个典型的厚度为  $10.8\mu\text{m}$  的 Si 基 HgCdTe 液相外延材料表面位错腐蚀坑的照片. 结果显示, 位错腐蚀坑密度为  $(5 \sim 8) \times 10^5\text{cm}^{-2}$ . 作为对比, 图 3(b) 是 Si 基 CdTe 复合衬底上直接分子束外延的厚度为  $10.5\mu\text{m}$  的 HgCdTe 材料的位错腐蚀坑照片, 其位错腐蚀坑密度为  $(5 \sim 8) \times 10^6\text{cm}^{-2}$ . 相比在 Si 基衬底上的分子束外延的材料, 液相外延材料的表面位错密度要低一个数量级左右, 液相外延抑制外延材料位错延伸的能力是非常明显的. 从理论上分析, 这是因为液相外延生长是在较高温度下进行的, 高温可以使失配位错在界面附近发生扭折和闭合, 这一过程有助于降低衬底位错密度, 改善晶体质量. 但是, 和 CdZnTe 基 HgCdTe 液相外延材料位错密度( $\sim 5 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ )相比, Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延的位错密度仍有一个量级的差距. 当对样

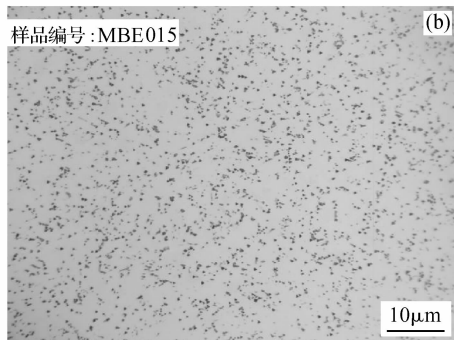
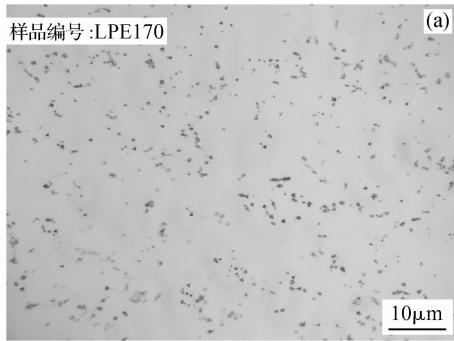


图 3 Chen 腐蚀剂, 腐蚀时间为 1.5min 后的位错腐蚀坑情况 (a)Si 基液相外延 HgCdTe 材料; (b)Si 基分子束外延 HgCdTe 材料

Fig. 3 Photos of HgCdTe etched by etchant of Chen (The etching time is about 1.5min.) (a) HgCdTe/CdTe/Si layers grown by LPE; (b) HgCdTe/CdTe/Si layers grown by MBE

品 LPE170 进行深度腐蚀 (腐蚀时间 3min, 腐蚀深度为 4.5 $\mu\text{m}$ ) 后, 腐蚀坑出现了明显地增大和增殖 (见图 4), 说明随着腐蚀深度的增加, 离 CdTe 和 HgCdTe 界面也越近, 这时由晶格失配引起的失配位错明显增多. 进一步降低 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延材料的位错密度可从以下几个方

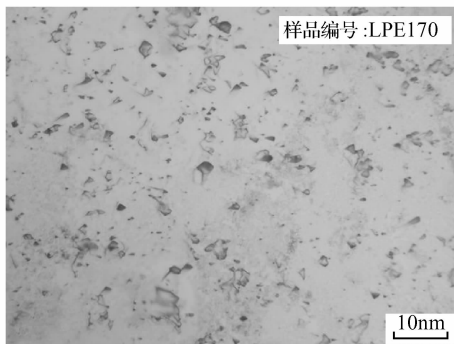


图 4 Si 基 HgCdTe 液相外延材料经 Chen 腐蚀剂腐蚀 3min 后的位错增殖情况

Fig. 4 Photos of HgCdTe/CdTe/Si etched by etchant of Chen (The etching time is about 3min.)

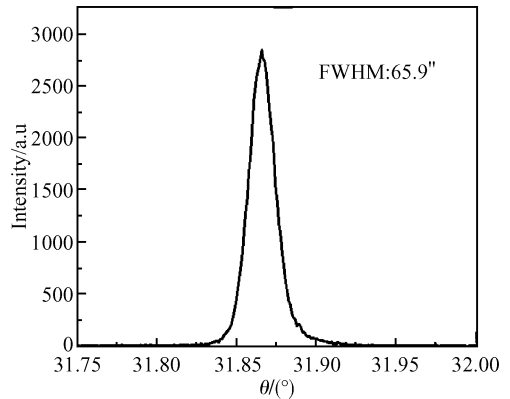


图 5 X 射线双晶衍射摇摆曲线

Fig. 5 Rocking curve measured by X-ray double crystal diffraction (The FWHM is 65.9'.)

面着手: 一是在分子束外延技术方面进一步提高 CdTe 复合衬底的质量, 如采用 Si/CdTe 复合衬底 CdTeSe 复合衬底取代 CdTe 复合衬底; 二是在不影响器件量子效率的前提下, 尽量增加 HgCdTe 外延层的厚度; 三是在 Si 复合衬底上先进行 CdTe 和 HgCdTe 双层液相外延.

X 射线衍射的 FWHM 是评价材料晶体质量最常用的指标. 图 5 给出了 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延样品的 X 射线双晶衍射摇摆曲线, 半峰宽为 65.9', 接近于 Si/CdTe 衬底的 FWHM, 和 CdZnTe 衬底的 HgCdTe 液相外延材料 (其 FWHM 在 30' 左右) 相比, 晶体质量仍有差距. 这主要是因为晶格失配导致材料失配位错密度和宏观缺陷密度都比较高, 而这些缺陷已被证实会导致 FWHM 的展宽<sup>[12]</sup>.

## 4 结论

通过采用 SiO<sub>2</sub> 衬底保护技术和平衡冷却与分步冷却相结合的外延生长技术, 成功地在 (211)B 晶向的 Si/CdTe 复合衬底上液相外延出了表面光亮的长波 HgCdTe 薄膜材料. 对材料性能评价的结果表明, 液相外延技术能有效地降低 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 外延材料的位错密度, 所得到的材料平均位错腐蚀坑密度为 (5~8) × 10<sup>5</sup> mm<sup>-2</sup>, 与相同 Si/CdTe 衬底的 HgCdTe 分子束外延材料相比, 低了将近一个数量级. Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延材料的 FWHM 为 65.9', 接近 Si/CdTe 复合衬底的 FWHM. 该外延技术在外延层的组分、厚度及其均匀性方面的控制能力和常规技术相当. 但是, 目前该技术生长的 HgCdTe 外延材料的表面宏观缺陷较多, 这与 Si/CdTe 复合衬底 CdTe 材料在制备成液相外延所需衬底过程中, 衬底表面质量退化有

关. 研究表明, 液相外延在降低 Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 外延材料位错密度方面能发挥有效的作用, 通过进一步改进衬底制备工艺, 降低表面缺陷密度, (211) Si/CdTe 复合衬底 HgCdTe 液相外延技术有望发展成为满足大面积长波 HgCdTe 外延材料需要的实用化技术.

### 参考文献

- [1] De Lyon T J, Jensen J E, Gorwitz M D, et al. MBE growth of HgCdTe on silicon substrates for large-area infrared focal plane arrays; a review of recent progress. *J Electron Mater*, 1999, 28: 705
- [2] Varesi J B, Bornfreund R E, Childs A C, et al. Fabrication of high-performance large-format MWIR focal plane arrays from MBE-grown HgCdTe on 4" silicon substrates. *J Cryst Growth*, 2001, 30: 566
- [3] Yoshikawa M. Dislocations in  $Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-z}Zn_zTe$  epilayers grown by liquid-phase epitaxy. *J Appl Phys*, 1988, 63(5): 1533
- [4] James T W, Stoller R E. Blocking of threading dislocations by  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  epitaxial layers. *Appl Phys Lett*, 1984, 44(1): 56
- [5] Smith F T, Norton P W, Lo Vecchio P, et al. Te-rich liquid phase epitaxial growth of HgCdTe on Si-based substrates. *J Electron Mater*, 1995, 24(9): 1287
- [6] Johnson S M, de Lyon T J, Cockrum C A. Direct growth of CdZnTe/Si substrates for large-area HgTeCd infrared focal plane arrays. *J Electron Mater*, 1995, 24(5): 467
- [7] Chen Y P, Brill G, Dhar N K. Nucleation of ZnTe/CdTe epitaxy on high-Miller-index Si surfaces. *J Electron Mater*, 2003, 32(7): 723
- [8] Chen Lu, Wang Yuanzhang, Wu Yan, et al. MBE growth of Si/CdTe(211) composite substrates. *Laser & Infrared*, 2005, 35(11): 857 (in Chinese) [陈路, 王元樟, 巫艳, 等. Si/CdTe 复合衬底分子束外延研究. *激光与红外*, 2005, 35(11): 857]
- [9] Wei Yanfeng, Chen Xinqiang, Cao Wumei. Growth and defects characterization of HgCdTe film grown by LPE method. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(3): 294 (in Chinese) [魏彦锋, 陈新强, 曹妩媚. HgCdTe 液相外延薄膜生长及缺陷表征. *红外与激光工程*, 2006, 35(3): 294]
- [10] Chen J S. Etchant for revealing dislocations in II-VI compounds. US Patent No. 4897152, 1990
- [11] Lee M Y, Kim Y H, Kim G H, et al. A new surface-flattening method using single-point diamond turning (SPDT) and its effects on LPE HgCdTe photo diodes. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21: 40
- [12] Wang Qingxue. Structural characterization of HgCdTe epitaxial layers. PhD Dissertation of Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2005 (in Chinese) [王庆学. HgCdTe 外延薄膜结构特性的研究. 上海技术物理研究所博士论文, 2005]

## LPE Growth and Characterization of HgCdTe on Si Based Substrate

Xu Qingqing<sup>†</sup>, Chen Xinqiang, Wei Yanfeng, Yang Jianrong, and Chen Lu

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** HgCdTe epilayer grown on (211) Si/CdTe compound substrate was first obtained by a novel liquid-phase epitaxy technique. The etch pit density of the layer is about  $(5\sim 8)\times 10^5\text{ cm}^{-2}$ , which is lower than that grown by MBE. The FWHM of the X-ray rocking curve of the epilayer can be better than  $70''$ . The control level of composition and thickness of the epilayer is the same as that of the HgCdTe routine LPE technique on (111) CdZnTe substrate. But the density of surface defects on (211) HgCdTe layer is higher than that of epilayer grown on (111) CdZnTe substrate at present. The result indicates that (211) Si-based HgCdTe LPE can play an important role in growing low etch pit density Si-based HgCdTe materials used for the fabrication of longwave infrared focal plane arrays.

**Key words:** Si/CdTe compound substrate; HgCdTe; LPE

**EEACC:** 0520

**Article ID:** 0253-4177(2007)07-1078-05

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: xuqq@mail. sitp. ac. cn

Received 5 January 2007, revised manuscript received 1 March 2007